

浅谈核磁共振及其应用

王晓钧 周洪庆

(南京工业大学材料学院 南京 210009)

摘要 简单介绍了核磁共振的原理以及核磁共振设备的组成,简要介绍了核磁共振的应用范围和一些应用实例,简单介绍了核磁共振技术的最新发展。

关键词 核磁共振 核磁应用 发展

19世纪人们致力于探索化学分子的性质,化学反应第一次能被预言,由此导致了化学工业前所未有的发展。

20世纪上半叶的量子力学革命,使人们能理解分子结构的起因并能计算分子的电子结构。化学键从一系列规则发展成为具有坚实基础的可靠理论。20世纪下半叶,量子力学知识最终得到充分的利用。人们很快认识到:通过紫外、可见、红外光谱区的光谱,分子的分立能级之间的跃迁对于分子的鉴定是非常特征的。同时也认识到X射线衍射对晶体物质分子结构鉴定的重要性。与此同时,质谱成为确定分子的结构学和连接顺序的强有力的方法。最后,核磁共振被认为是研究分子性质的最通用的技术:从三维结构到分子动力学、化学平衡、化学反应和超分子集体^[1]。

的确,在以往的50年里,光谱学已经全然改变了化学家、生物学家、生物医学家、材料学家、药学家等的日常工作。光谱技术成为探究大自然中分子内部秘密的最可靠、最有效的手段之一,它们在将来的科学和技术的发展中仍将是必不可少的。

建立在(光)波谱学基础上的结构鉴定是化学和物理的边缘科学,是化学的前沿学科之一。它对有机化学、生物化学、材料化学、植物化学、药物化学乃至物理化学、无机化学等均起着积极的推动作用。它在化工、石油、橡胶、建材、食品、冶金、地质、国防、环保、纺织及其它工业部门用途日益广泛。波谱学有很强的理论性,也有很高的应用性,快速、灵敏、准确是它的应用特点^[1]。

波谱学中的核磁共振是1946年由美国斯坦福大学F. Bloch和哈佛大学E. M. Purcell各自独立发现的,两人因此获得1952年诺贝尔物理学奖。50多年来,核磁共振不仅形成为一门有完整理论的新兴

学科——核磁共振波谱学,而且,在这50年间已有12位科学家因对核磁共振的杰出贡献而获得诺贝尔奖^[2]。

核磁共振的原理主要是:普通红外光是指波长在 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 的电磁波,紫外光(又称近紫外光)是指波长在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 的电磁波,核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance)是指频率在60兆赫以上(波长在纳米级)的低能量电磁波与物质原子核相互作用的一种物理现象。

紫外光的能量较大,故当它照射到分子上时,会引起分子中价电子能级的跃迁。红外光的能量较低,它只能引起分子中成键原子核间振动和转动能级的跃迁。核磁共振波的能量更低,它产生的是原子核自旋能级的跃迁。

原子核除了具有电荷和质量外,约有半数以上的原子核具有自旋。由于原子核是带电荷的粒子,旋转时即产生一小磁场。这些原子核的能量在强磁场中将分裂成两个或两个以上的量子化能级。当适当波长的电磁辐射照射这些在磁场中的核时,原子核便在这些磁诱导能级之间发生跃迁,并产生强弱不同的吸收讯号。

核磁共振仪主要由磁体、谱仪、探头和工作站四部分组成。

磁体的作用是提供一个稳定的高强度磁场,目前商业核磁已经能够提供900MHz的超强磁场。

谱仪用于供给固定频率的电磁辐射。

试样管安放在试样探头中可使试样管固定在磁场中某一确定的位置。接受线圈和传送线圈也安装在试样探头中,以保证试样相对于这些组件的位置不变。试样探头还装有气动涡轮,能使试样管绕其轴迅速旋转,以减少磁场不均匀影响。

工作站用于发出指令和处理数据。

核磁共振已经显示出它的广泛应用：

核磁共振在化学分析中正发挥越来越大的作用,它不仅是一种研究手段,也是常规分析中不可缺少的一种手段。用它可以对样品进行定性和定量的分析,确定反应过程及反应机理。用它还可以研究各种化学键的性质,研究溶液中的动态平衡,测量液体的粘度,确定各种物质在生产过程中的一些其它性质和控制生产流程等。

利用 H、C、N、P 等核磁共振谱确定有机化合物分子结构和变化,原子的空间位置和相互间的关联。

高分子化合物聚合度的研究;高分子材料在变温条件下,分子结构的动态变化研究,测定自扩散系数^[3]、化学交换系数随温度变化的研究,核磁共振显示出在动力学方面的功能。

利用核磁共振方法有可能解决某些属于分子结构和晶体结构的问题,有可能研究固体中分子运动的性质,研究结构相变(例如铁电体的结构相变),研究磁性材料中不同晶格位置上的超精细场等。

利用核磁共振方法研究硅酸盐材料中硅结构的变化,可以知道水泥中硅的聚合度。可以研究硅酸盐玻璃中铝的配位结构及其变化^[4]。

在药理学中可以用它分析各种中药和西药的结构。

在石油分析中,用它做定性和定量分析。

在日用化学和食品工业中,使用核磁测量物质的含水量和含油量以及其它性质。

1953年,生物学上出现了一次引人注目的重大突破——揭示了遗传之谜,发现了核糖核酸是遗传的物质基础,从而使生物学进入了第三个发展阶段,即分子生物学阶段。生物学之所以发展到这一阶段,主要是引入了大量的高精密实验观测和检测手段,如核磁共振谱仪、色谱仪、激光发射光谱仪等。生物中的有机相酶促反应、药物合成、生化反应及分离过程、杂环化学、电合成化学及环境生物治理等,恰是 NMR 谱仪在生物学、药理学和环境化学上发挥重要作用的领域。

化学工程与技术中,分子模拟是其中一项研究内容,模拟以后,实际合成的检验必须要有可以推断分子结构的仪器来证明分子模拟的正确性,NMR 则可以胜任这一检验工作。

在膜的研究中,有关膜的制备及分离或合成物质的结构鉴定、物质结构环境的变化及跟踪膜催化

的反应机理等需要 NMR 谱仪。

精细有机合成,环保中水质稳定剂和水质处理剂的机理、过程研究,合成反应过程的在线监控和原料、最终产品的质量监控都离不开使用 NMR 谱仪。

核磁共振适合于液体、固体。如今的高分辨技术,还将核磁用于了半固体及微量样品(微升量级)的研究。核磁谱图已经从过去的一维谱图(1D)发展到如今的二维(2D)、三维(3D)甚至四维(4D)谱图,陈旧的实验方法被放弃,新的实验方法迅速发展,它们将分子间的关系表现得更加清晰。核磁的多共振探头、CHEMAGNETICS 超高速探头、CP/MAS 固体探头、HR/MAS 高分辨探头、IMAGING 成像探头、CRYOPROBE 超低温探头,多机连用技术,800MHz 以上超高场核磁谱仪等将核磁的应用范围更加拓宽,功能更加强大。新发展起来的软件技术能对所测分子的结构进行百分比置信度的推测。

在世界的许多大学、研究机构和著名企业集团,都可以听到核磁共振这个名词,包括我们熟悉的 Dupont (杜邦)、ICI (卜内门)、Bayer (拜耳)、BASF (巴斯夫)、Hoechst (赫斯特)、Glaxo (格拉斯哥)、Smith Kline (史克)、Procter & Gamble (宝洁)、Roche (罗氏)、Unilever (联合利华)、Merck (默克)、Fuji (富士)、Sandoz (山度士)^[5]、Taiheiyo Cement (太平洋水泥)等。

在中国,液相核磁在企业中应用较为普遍,燕山石化、金陵石化、扬子石化、乐凯胶片等都有核磁的应用。固相核磁(除固体物理用固体核磁外)使用普及率不高,一方面是开发不够,另一方面是一些研究和生产领域还没有充分认识到固相核磁的可用性和优越性。随着核磁谱仪的普及和核磁应用的开发,更多的领域将受益于核磁共振技术。

参 考 文 献

- 1 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 3-8
- 2 毛希安. 核磁共振基础理论[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 5
- 3 毛希安. 现代核磁共振实用技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2000. 190-222
- 4 环球分析测试仪器有限公司(香港)译. 瓦里安核磁最新进展[C]. 2000. 31
- 5 布鲁克仪器有限公司. 瑞士布鲁克有限公司北京代表处主办. 布鲁克通讯[J], 2000. 12(1): 8